

#18

ALLOY FOR HIGH-STRENGTH OIL WELL PIPE WITH EXCELLENT STRESS-
CORROSION CRAKING RESISTANCE

[Taioryoku Fushoku Waresei Ni Sugureta

Kokyodo Yuseikan Yo Gokin]

Takeo Endo, Oshi Moroishi, Akio Ikeda, Yasuo Otani, Yasutaka

Okada, and Kunihiro Yoshikawa

Note different translation of last name. In abstract it was Kudo.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

April 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan

Document No. : Sho 57-210941

Document Type : Kokai

Language : Japanese

Inventor : Takeo Endo, Oshi Moroishi, Akio Ikeda, Yasuo Otani, Yasutaka Okada, and Kunihiro Yoshikawa

Applicant : Sumitomo Metal Industries, Ltd.

IPC : C 22 C 19/05, 30/00, 38/44

Application Date : June 19, 1981

Publication Date : December 24, 1982

Foreign Language Title : Taioryoku Fushoku Waresei Ni Sugureta Kokyodo Yuseikan Yo Gokin]

English Title : ALLOY FOR HIGH-STRENGTH OIL WELL PIPE WITH EXCELLENT STRESS-CORROSION CRACKING RESISTANCE

Specification

1. Title of the invention

Alloy for High-Strength Oil Well Pipe with Excellent Stress-Corrosion Cracking Resistance

2. Claims

1. An alloy for a high-strength oil well pipe with excellent stress-corrosion cracking resistance, characterized by the fact that it has a composition (hereinafter, wt%) comprised of 0.1-0.25% C, 1.0% or less Si, 2.0% or less Mn, 0.030% or less P, 0.005% or less S, 0.5% or less Sol.Al, 0.30% or less N, 30-60% Ni, and 15-35% Cr, one kind or two kinds of 12% or less Mo and 24% or less W, and the balance Fe and unavoidable impurities; and the conditions of $Cr(\%) + 10Mo(\%) + 5W(\%) \geq 110\%$ and $7.5\% \leq Mo(\%) + 1/2W(\%) \leq 12\%$ are met.

2. An alloy for a high-strength oil well pipe with excellent stress-corrosion cracking resistance, characterized by

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

the fact that it has a composition (hereinafter, wt%) comprised of 0.1-0.25% C, 1.0% or less Si, 2.0% or less Mn, 0.030% or less P, 0.005% or less S, 0.5% or less Sol.Al, 0.30% or less N, 30-60% Ni, and 15-35% Cr, one kind or two kinds of 12% or less Mo and 24% or less W, one kind or two kinds of 2% or less Cu and 2% or less Co, and the balance Fe and unavoidable impurities; and the conditions of $\text{Cr}(\%) + 10\text{Mo}(\%) + 5\text{W}(\%) \geq 110\%$ and $7.5\% \leq \text{Mo}(\%) + 1/2\text{W}(\%) \leq 12\%$ are met.

3. An alloy for a high-strength oil well pipe with excellent stress-corrosion cracking resistance, characterized by the fact that it has a composition (hereinafter, wt%) comprised of 0.1-0.25% C, 1.0% or less Si, 2.0% or less Mn, 0.030% or less P, 0.005% or less S, 0.5% or less Sol.Al, 0.30% or less N, 30-60% Ni, and 15-35% Cr, one kind or two kinds of 12% or less Mo and 24% or less W, one kind or two kinds of 0.10% or less rare-earth element, 0.20% or less Y, 0.10% or less Mg, 0.5% or less/2 Ti, and 0.10% or less Ca, and the balance Fe and unavoidable impurities; and the conditions of $\text{Cr}(\%) + 10\text{Mo}(\%) + 5\text{W}(\%) \geq 110\%$ and $7.5\% \leq \text{Mo}(\%) + 1/2\text{W}(\%) \leq 12\%$ are met.

4. An alloy for a high-strength oil well pipe with excellent stress-corrosion cracking resistance, characterized by the fact that it has a composition (hereinafter, wt%) comprised of 0.1-0.25% C, 1.0% or less Si, 2.0% or less Mn, 0.030% or less

P, 0.005% or less S, 0.5% or less Sol.Al, 0.30% or less N, 30-60% Ni, and 15-35% Cr, one kind or two kinds of 12% or less Mo and 24% or less W, one kind or two kinds of 2% or less Cu and 2% or less Co, one kind or two kinds of 0.10% or less rare-earth element, 0.20% or less Y, 0.10% or less Mg, 0.5% or less Ti, and 0.10% or less Ca, and the balance Fe and unavoidable impurities; and the conditions of $\text{Cr}(\%) + 10\text{Mo}(\%) + 5\text{W}(\%) \geq 110\%$ and $7.5\% \leq \text{Mo}(\%) + 1/2\text{W}(\%) \leq 12\%$ are met.

3. Detailed explanation of the invention

The present invention pertains to an alloy that has high strength and excellent stress-corrosion cracking resistance and is suitably used especially for the manufacture of an oil well pipe which requires these characteristics

Recently, due to the deterioration of energy situations, oil well and natural gas wells have tended to be considerably deepened, and deep wells with a depth of 6,000 m or more, especially a depth of 10,000 m or more have appeared.

Also, from similar situations, mining of petroleum and natural gases under a harsh corrosion environment including corrosive components such as carbonic acid gas and chlorine gas starting with a wet hydrogen sulfide cannot but be mined.

Along with mining of the petroleum and the natural gases under such a strict environment, a high strength and an excellent corrosion resistance, especially a stress-corrosion cracking resistance have been required for oil well pipes being used in them.

As a general corrosion measure of the oil well pipes, a method for putting a corrosion suppressor called an inhibitor is known, however the method cannot be effectively utilized for sea oil wells, for instance.

From such a viewpoint, in the manufacture of the oil well pipes, recently, the adoption of high-quality corrosion-resistant high alloy steels such as Incolloy and Hastelloy (trade names) has been reviewed, however at present, for these alloys, the details of the corrosion behaviors in an oil well environment of $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Cl}^-$ are not sufficiently elucidated. Furthermore, there is no oil well pipe for a deep well having a high strength in actuality.

Accordingly, these inventors researched the above-mentioned problems to obtain an oil well pipe having high strength and excellent stress-corrosion cracking resistance that could withstand a deep oil well and a petroleum mining under a harsh corrosion environment, especially an oil well environment of $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Cl}^-$. As a result, the following (a)-(j) were discovered.

(a) The main corrosion under the $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Cl}^-$ is a stress-corrosion cracking, however in this case, the stress-corrosion cracking state is totally different from general behaviors in an austenite stainless steel. In other words, a general stress-corrosion cracking has a deep relationship with the existence of Cl^- , whereas that of the above-mentioned oil well environment, the influence of H_2S is greater than that of Cl^- .

(b) The steel pipe being practically provided as an oil well pipe is generally cold-worked, if necessary, in terms of strength, however the cold working considerably reduces the resistance against the above-mentioned stress-corrosion cracking.

(c) The elution rate (corrosion rate) of a steel under the $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Cl}^-$ depends on the content of Cr, Ni, Mo, and W, and the corrosion resistance is held by the surface film composed of these components. At the same time, these components also raise the resistance against the stress corrosion cracking, and in particular, Mo has an effect of 10 times of Cr. Also, Mo has an effect of twice of W. Therefore, these Mo and W meet the condition equations of $\text{Cr}(\%) + 10\text{Mo}(\%) + 5\text{W}(\%) \geq 110\%$ and $7.5\% \leq \text{Mo}(\%) + 1/2\text{W}(\%) \leq 12\%$. At the same time, if the Ni content is 30-60% and the Cr content is 15-35%, a surface film showing excellent resistance against the stress-corrosion cracking under

an oil well environment of $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Cl}^-$ with very strong corrosion, especially under a bad environment of 200°C or higher is obtained even in the cold-worked material.

(d) Ni has an effect of raising the stress-corrosion cracking resistance in terms of structure as well as the effect on the surface film.

(e) If the C content is set to 0.1-0.25%, the alloy strength is considerably improved.

(f) If N is included as an alloy component in a range of 0.30% or less, the alloy strength is much more improved.

(g) If the S content as an unavoidable impurity is lowered to 0.0007% or less, the hot workability of the alloy is markedly improved.

(h) If the P content as an unavoidable impurity is lowered to 0.003% or less, the hydrogen cracking sensitivity is considerably lowered.

(i) If one kind or two kinds of 2% or less Cu and 2% or less Co are included as alloy components, the corrosion resistance is further improved.

(j) If one kind or two kinds of 0.10% or less rare-earth element, 0.20% or less Y, 0.10% or less Mg, 0.5% or less Ti, and 0.10% or less Ca are included as alloy components, the hot workability is much more improved.

Therefore, the present invention is based on the above-mentioned knowledge. The alloy of the present invention has a composition (hereinafter, wt%, and % in the following indicates wt%) comprised of 0.1-0.25% C, 1.0% or less Si, 2.0% or less Mn, 0.030% or less P, preferably for more improving the hydrogen cracking resistance, 0.003% or less P and 0.005% or less S, preferably for more improving the hot workability, 0.0007% or less S, 0.5% or less Sol.Al, 0.30% or less N, 30-60% Ni, and 15-35% Cr, one kind or two kinds of 12% or less Mo and 24% or less W, if necessary, one kind or two kinds of 2% or less Cu, 2% or less Co, 0.10% or less rare-earth element, 0.20% or less Y, 0.10% or less Mg, 0.5% or less Ti, and 0.10% or less Ca, and the balance Fe and unavoidable impurities. At the same time, this alloy meets the conditions of $Cr(\%) + 10Mo(\%) + 5W(\%) \geq 110\%$ and $7.5\% \leq Mo(\%) + 1/2W(\%) \leq 12\%$. Furthermore, the alloy of the present invention has high strength, excellent stress-corrosion cracking resistance, and especially, is suitably used for the manufacture of an oil well pipe that requires these characteristics.

Next, the reasons why the component composition ranges in the alloy of the present invention are limited as mentioned above are explained.

(a) C

C component has an action of improving the alloy strength, however if its content is less than 0.1%, a desired high strength cannot be secured. On the other hand, if the content exceeds 0.25%, a carbide is precipitated even by rapidly cooling after a solid solution treatment, so that the corrosion resistance is damaged. Thus, the content is set to 0.1-0.25%.

(b) Si

Si is a component required as a deoxidizing component, however if its content is more than 1.0%, the hot workability is degraded. Thus, its upper limit value is set to 1.0%.

(c) Mn

Mn component has a deoxidizing action similarly to Si, and since this component is a component that has little influence on the stress-corrosion cracking, its upper limit value is set to a high value 2.0%.

(d) P

In P component as an unavoidable impurity, if its content is more than 0.030%, since an action of raising the cross-corrosion cracking sensitivity appears, it is necessary to lower the stress-corrosion cracking sensitivity by setting its upper limit to 0.030%. Also, it is clarified that if the P content is reduced, the hydrogen cracking resistance is rapidly improved at

0.003%. From such a viewpoint, especially in case an excellent hydrogen cracking resistance is required, it is desirable to /4 set the P content to 0.0030% or less.

(e) S

In S component as an unavoidable impurity, if its content is more than 0.005%, since there is an action of degrading the hot workability, it is necessary to prevent the degradation of the hot workability by setting its upper limit value to 0.005%. Thus, the S component has an action of degrading the hot workability when the content is increased, however if the content is lowered to 0.0007%, the hot workability is much more improved. Thus, in case a hot working under a harsh condition is required, it is desirable to set the S content to 0.0007% or less.

(f) Al

Al is effective as a deoxidizing component similarly to Si and Mn, and even if it is included up to 0.5% as a sol.Al content, the characteristics of the alloy are not damaged at all. Thus, the content is set to 0.5% or less as the sol.Al content.

(g) N

N component has an action of raising the strength of the alloy, however if its content is more than 0.30%, melting and

ingot-forming of the alloy are difficult. Thus, the content is set to 0.30% or less.

(h) Ni

Ni component has an action of improving the stress-corrosion cracking resistance of the alloy, however if its content is less than 30%, a desired excellent stress-corrosion cracking resistance cannot be secured. On the other hand, if the content is more than 60%, a much more improvement effect does not appear in the stress-corrosion cracking resistance. In consideration of the economical efficiency, the content is set to 30-60%.

(i) Cr

Cr component is a component that markedly improves the stress-corrosion cracking resistance in the coexistence with Ni, Mo, and W components, however even if its content is less than 15%, the hot workability is not improved. In order to secure a desired stress-corrosion cracking resistance, the content of Mo and W must be increased as much, and the economical efficiency is unfavorable. Thus, its lower limit value is set to 15%. On the other hand, if the content is more than 35%, even if the S content is lowered, the degradation of the hot workability cannot be avoided. Thus, its upper limit value is set to 35%.

(j) Mo and W

As mentioned above, these components have an equal action of improving the stress-cracking corrosion resistance in the coexistence with Ni and Cr, however even if Mo and W are included more than 12% and 24%, respectively, a further improvement effect does not appear under a corrosion environment of $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Cl}^-$ with an environment temperature of 200°C or higher. In consideration of the economical efficiency, their contents are set to 12% or less Mo and 24% or less W, respectively. Also, the reason why the content of Mo and W is prescribed by the condition equation: $\text{Mo}(\%) = 1/2\text{W}(\%)$ is that the atomic weight of W to Mo is about twice and the effect is equal at about 1/2. If the value is less than 7.5%, a desired stress-corrosion cracking resistance cannot be obtained under the above-mentioned bad environment of 200°C or higher. On the other hand, even if this value is raised to more than 12%, as mentioned above, the content is a substantially unnecessary amount of Mo and W, and the economical efficiency is not good. From such a viewpoint, the value of $\text{Mo}(\%) + 1/2\text{W}(\%)$ is set to 7.5-12%.

(k) Cu and Co

These components have an equal action of improving the corrosion resistance of the alloy, and CO has a solid solution strengthening action. Therefore, they are included as needed,

especially in case a more excellent corrosion resistance is required. However, if Cu is more than 2%, the hot workability is degraded, whereas even if Co is included more than 2%, a further improvement effect does not appear. Thus, their upper limit values are set to 2% Cu and 2% Co, respectively.

(l) Rare-earth element, Y, Mg, Ti, and Ca

These components have an equal action of further improving the hot workability. In case hot-working is carried out under a harsh condition, they are included as needed. However, even if they are include more than 0.10% rare-earth element, 0.02% Y, 0.01% Mg, 0.5% Ti, and 0.10% Ca, the improvement effect is not seen in the hot workability, and the degradation phenomenon also appears instead. Thus, their contents are set to 0.10% or less rare earth, 0.20% or less Y, 0.10% or less Mg, 0.5% or less /5 Ti, and 0.10% or less Ca, respectively.

(m) $\text{Cr}(\%) + 10\text{Mo}(\%) + 5\text{W}(\%)$

Figure 1 shows the relationship of $\text{Cr}(\%) + 10\text{Mo}(\%) + 5\text{W}(\%)$ with respect to the stress-corrosion cracking resistance under a harsh corrosion environment. In other words, steels of Cr-Ni-Mo system, Cr-Ni-W system, and Cr-Ni-Mo-W system in which the contents of Cr, Ni, Mo, and W were variously changed were melted, cast, forged and drawn, and hot-rolled, so that a plate material with a plate thickness of 7 mm was obtained. Then, the

plate material was held at a temperature of 1,050°C for 30 min, subjected to a water-cooling solution treatment, and cold-worked at a working rate of 30% for improving the strength. As a result, a specimen with a thickness of 2 mm, a width of 10 mm, and a length of 75 mm was cut perpendicularly to the rolling direction from the steel plate obtained, and using a three-point support beam jig shown in Figure 2, in a state in which a tensile stress corresponding to 0.2% proof stress is applied to the above-mentioned specimen S, the specimen was subjected to a stress-corrosion cracking test by immersing for 1,000 h into 20% NaCl solution (temperature: 300°C) in which H₂S and CO₂ were saturated with H₂S at 10 atm and CO₂ at 10 atm. After testing, the existence of the crack generation in the above-mentioned specimen was observed. Based on these results, it was clarified that there was the relationship shown in Figure 1 in the stress-corrosion cracking resistance between the condition equation: $Cr(\%) + 10Mo(\%) + 5W(\%)$ uniquely set by these inventors and the Ni content. Also, in Figure 1, o shows no crack generation, and x shows the crack generation. From the results shown in Figure 1, it is apparent that when the value of $Cr(\%) + 10Mo(\%) + 5W(\%)$ is less than 110% and the Ni content is less than 30%, a desired excellent stress-corrosion cracking resistance cannot be obtained.

Also, in the alloy of the present invention, even if B, Sn, Pb, and Zn are included as unavoidable impurities in a range of respectively 0.1% or less, the characteristics of the alloy of the present invention are not damaged at all.

Next, the alloy of the present invention is explained by application examples, comparing with comparative examples and conventional examples.

Application examples

Molten metals with each component composition shown in Table I were melted using an ordinary electric furnace, an Ar-oxygen decarbonizing furnace (AOD furnace) for including nitrogen and desulfurization, and if necessary, an electroslag melting furnace (ESR furnace) for dephosphozation, so that an ingot with a diameter of 50 mm \varnothing was cast. Then, the ingot was hot-cast at a temperature of 1,200°C, so that a billet with a diameter of 150 mm \varnothing was molded. In this case, for evaluating the hot workability, whether or not cracks were generated in the billet was observed, and an element pipe with a diameter of 60 mm \varnothing and a thickness of 4 mm was molded from the above-mentioned billet by hot-extruding. Furthermore, it was cold-worked at 22% into a size of 55 mm \varnothing in diameter and 3.1 mm in thickness by drawing, so that alloy pipe materials 1-20 of the present invention, comparative alloy pipe materials 1-6, and

conventional alloy pipe materials 1-3 were respectively manufactured.

Also, in the comparative alloy pipe materials 1-6, the content (shown by * in Table I) of any component of the constitutional components had a composition deviated from the range of the present invention. Also, the conventional alloy pipe material 1 had a composition corresponding to JIS 316, the conventional alloy pipe material 2 had a composition corresponding to Incolloy 800, and the conventional alloy pipe material 3 had a composition corresponding to JIS SUS 329 J1.

Next, from the alloy pipe materials 1-20 of the present invention, the comparative alloy pipe materials 1-6, and the conventional alloy pipe materials 1-3, specimens with a length of 20 mm were respectively cut out, and parts corresponding to 60° in the longitudinal direction were cut off from the specimens. In this state, a bolt was penetrated into the specimens, as shown in a front view of Figure 3, and fastened with a nut. A tensile stress corresponding to 0.2% proof stress was applied to the outer surface of the pipe, and the specimen S in this state was subjected to a stress-corrosion cracking test by immersing for 1,000 h into a H_2S with a H_2S partial pressure of 0.1 atm, 1 atm, and 15 atm- CO_2 at 10 atm-20% NaCl solution (liquid temperature: 300°C), and the existence of stress-

corrosion cracks after testing was investigated. The results were shown along with the existence of the crack generation during the above-mentioned hot-casting and the 0.2% proof stress in Table II. Also, in Table II, o shows no crack generation, and x shows the crack generation.

/6

1.

2.

3.

管材種類		成分組成 (重量%)											その他
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cr	Mo	W	
4 本 発 明 合 金 管 材	1	0.11	0.21	0.66	0.021	0.002	0.01	0.281	60.8	20.4	9.1	-	-
	2	0.17	0.28	0.78	0.014	0.003	0.08	0.097	35.9	17.5	9.6	-	-
	3	0.24	0.15	0.58	0.002	0.0005	0.19	0.012	44.5	16.2	8.2	3.6	-
	4	0.20	0.35	1.62	0.010	0.001	<0.01	0.121	30.8	16.9	9.6	-	-
	5	0.12	0.20	0.60	0.008	0.0007	0.21	0.008	69.0	16.8	11.2	-	-
	6	0.13	0.64	0.48	0.013	0.001	0.16	0.014	60.4	15.6	8.6	9.8	-
	7	0.12	0.16	0.36	0.006	0.0001	0.11	0.010	60.8	34.6	9.1	-	-
	8	0.12	0.29	0.42	0.001	0.0002	0.08	0.013	60.1	34.1	7.7	-	-
	9	0.11	0.30	0.75	0.009	0.0007	<0.01	0.104	54.3	20.5	11.6	-	-
	10	0.17	0.25	0.32	0.012	0.0002	0.11	0.022	60.0	30.9	-	16.1	-
	11	0.13	0.39	0.72	0.010	0.001	0.26	0.010	60.6	36.5	-	23.2	-
	12	0.12	0.44	0.48	0.010	0.003	0.32	0.018	48.8	17.8	10.1	-	Cu:1.7
	13	0.11	0.26	0.59	0.013	0.0004	0.03	0.126	51.3	26.0	9.4	-	Co:1.5
	14	0.11	0.29	1.55	0.001	0.0001	<0.01	0.150	45.3	24.9	9.2	-	La+Ce:0.026
	15	0.12	0.61	1.15	0.006	0.002	0.02	0.216	40.9	19.8	8.6	2.4	Mg:0.031
	16	0.16	0.47	0.92	0.017	0.001	0.34	0.016	45.3	20.2	9.2	-	Ti:0.19
	17	0.13	0.16	0.75	0.004	0.0002	0.02	0.108	55.1	29.1	8.4	-	Y:0.027
	18	0.17	0.28	0.65	0.012	0.0008	0.19	0.014	54.3	25.2	9.3	-	Ca:0.033
	19	0.15	0.33	0.79	0.003	0.0005	0.42	0.007	46.2	22.5	8.0	3.8	Mg:0.015, Ti:0.19, Y:0.020
	20	0.14	0.48	0.65	0.010	0.001	0.08	0.084	50.8	22.9	10.8	-	Cu:0.7, Co:0.9 Ca:0.015, La+Ce:0.022

1. Kind of pipe material

2. Component composition (wt%)

3. Others

4. Alloy pipe materials of the present invention

1.

2.

3.

管材種類		成 分 組 成 (重量%)											
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cr	Mo	W	そ の 他
比較合金 4+ 管材	1	0.07 [※]	0.35	0.88	0.014	0.002	0.22	0.012	49.8	19.6	10.1	-	-
	2	0.28 [※]	0.20	0.59	0.009	0.0009	0.15	0.010	50.6	19.0	9.5	-	-
	3	0.13	0.32	0.95	0.018	0.001	<0.01	0.142	28.1 [※]	15.9	9.8	-	-
	4	0.12	0.20	0.64	0.010	0.0002	0.09	0.011	50.4	37.6 [※]	8.1	-	-
	5	0.15	0.29	0.75	0.012	0.002	0.16	0.016	40.8	20.3	6.9 [※]	-	-
	6	0.14	0.33	0.80	0.010	0.001	0.22	0.014	39.6	19.8	-	13.9 [※]	-
従来合 金管材	1	0.06	0.52	1.41	0.027	0.011	-	0.018	12.8	17.2	2.4	-	Cu:0.1
	2	0.05	0.52	1.10	0.010	0.008	0.32	0.012	31.8	20.5	-	-	Ti:0.26
	3	0.04	0.49	0.82	0.025	0.010	-	0.016	5.4	25.4	2.2	-	-

5.

- Kind of pipe material
- Component composition (wt%)
- Others
- Comparative alloy pipe materials
- Conventional alloy pipe materials

/7

付録D7-210941(7)

4.

3.

2.

1.

管材種類		素間破断割れの有無	0.2多耐力 (kg/㎡)	H ₂ S-10気圧 CO ₂ -20多 NaCl中での割れの有無					
1	2			0.1気圧 H ₂ S	1気圧 H ₂ S	15気圧 H ₂ S			
				7.					
				X					
本発明合金管材		O	X	6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
比較合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1	2			6.					
				5.					
				O					
従来合金管材		O		6.					
1	2			5.					
				O					
				X					
従来合金管材		O		7.					
1									

第 2 表

8.

9.

10.

1. Kind of pipe material
2. Existence of hot-casting cracks
3. 0.2% proof stress
4. Existence of cracks in H_2S - CO_2 at 10 atm-20% NaCl
5. H_2S at 0.1 atm
6. H_2S at 1 atm
7. H_2S at 15 atm
8. Alloy pipe materials of the present invention
9. Comparative alloy pipe materials
10. Conventional alloy pipe materials

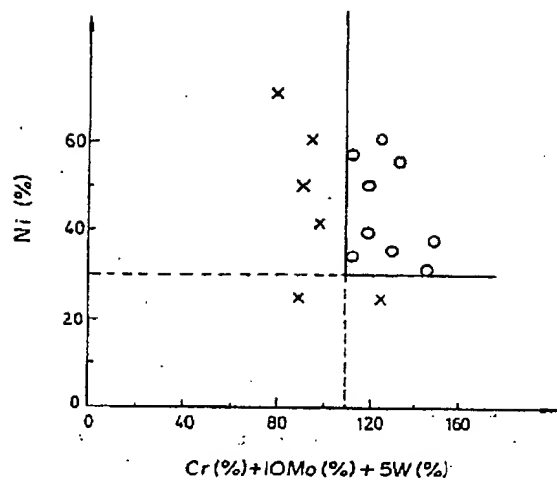
From the results shown in Table II, in the comparative alloy pipe materials 1-6, at least any of the hot workability, the stress-corrosion cracking resistance, and the strength is inferior. On the contrary, in the alloy pipe materials 1-20, any of them has excellent hot workability and stress-corrosion cracking resistance and high strength. Thus, it is apparent that the alloys of the present invention have much more excellent characteristics, compared with the conventional alloy pipe materials 1-3 with relatively low strength and inferior stress-corrosion cracking resistance, in spite of good hot workability.

As mentioned above, since the alloy of the present invention has high strength and excellent stress-corrosion cracking resistance, its is suitable for an oil well pipe being used in mining petroleum and natural gases under a harsh environment that requires these characteristics. Furthermore, the present invention exerts very excellent performances when it is used as a geothermal well pipe.

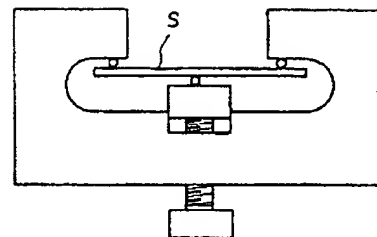
4. Brief description of the figures

Figure 1 is related to a stress-corrosion cracking resistance of alloys and shows the relationship of the Ni content and the $\text{Cr}(\%) + 10\text{Mo}(\%) + 5\text{W}(\%)$. Figures 2 and 3 respectively show a state of the stress-corrosion cracking test in plate-shaped and tubular specimens.

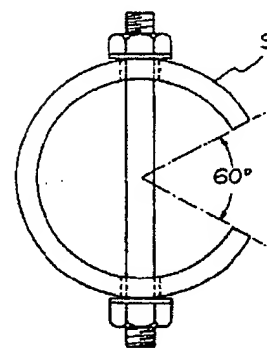
第1図



第2図



第3図



WEST[Generate Collection](#)[Print](#)**Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.**☐ 1. Document ID: JP 57210941 A

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Dec 24, 1982

PUB-NO: JP357210941A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57210941 A

TITLE: ALLOY FOR HIGH-STRENGTH OIL WELL PIPE WITH SUPERIOR STRESS CORROSION CRACKING RESISTANCE

PUBN-DATE: December 24, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KUDO, TAKEO

MOROISHI, DAIJI

IKEDA, AKIO

OTANI, YASUO

OKADA, YASUTAKA

YOSHIKAWA, KUNIHICO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO METAL IND LTD

APPL-NO: JP56094948

APPL-DATE: June 19, 1981

US-CL-CURRENT: 420/453; 420/586.1

INT-CL (IPC): C22C 19/05; C22C 30/00; C22C 38/44; C22C 38/44

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an alloy for a high strength oil well pipe with superior stress corrosion cracking resistance by adding C, Si, Mn, P, S, sol. Al, N, Ni, etc. in a specified ratio.

CONSTITUTION: An alloy consisting of, by weight, 0.1∼0.25% C, ≤1.0% Si, ≤2.0% Mn, ≤0.030% P, ≤0.005% S, ≤0.5% sol. Al, ≤0.30% N, 30∼60% Ni, 15∼35% Cr, ≤12% Mo and/or ≤24% W, and the balance Fe with inevitable impurities while satisfying $Cr\%+10Mo\%+5W\%\geq 110$ and $7.5\leq Mo\%+1/2W\%\leq 12$ is prepared. To said composition may be added ≤2% Cu and/or ≤2% Co, and/or 1 or ≥2 kinds of elements selected from ≤0.10% rare earth element, ≤0.20% Y, ≤0.10% Mg, ≤0.5% Ti and ≤0.10% Ca.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw	Desc	Image							

KVMC

☐ 2. Document ID: JP 57210941 A

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Dec 24, 1982

DERWENT-ACC-NO: 1983-13558K

DERWENT-WEEK: 198306

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: stress corrosion crack resistant alloy for oil well pipes - contains carbon, silicon, manganese, phosphorus sulphur, aluminium, nitrogen chromium molybdenum and/or tungsten iron etc.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SUMITOMO METAL IND LTD

SUMQ

PRIORITY-DATA: 1981JP-0094948 (June 19, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 57210941 A

December 24, 1982

008

INT-CL (IPC): C22C 19/05; C22C 30/00; C22C 38/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57210941A

BASIC-ABSTRACT:

High strength oil well pipe alloy of good stress corrosion cracking resistance, which consists by wt.% of C 0.1-0.25, Si less than 1.0, Mn less than 2.0, P less than 0.030, S less than 0.005, soluble Al less than 0.5, N less than 0.30, Ni 30-60, Cr 15-35, Mo less than 12 and/or W less than 24, additionally (1) Cu less than 2 and/or Co less than 2 and/or (2) at least one rare earth metal less than 0.10, Y less than 0.20, Mg less than 0.10, Ti less than 0.5 and Ca less than 0.10, and the balance Fe, such that Cr + 10 Mo + 5W is at least 110; and 7.5 is up to Mo+1/2W is up to 12.

The alloy is applied to a deep oil well of more than 6,000 m in severe H₂S-CO₂-Cl(-) environment partic. of strong H₂S and at above 200 deg.C.

TITLE-TERMS: STRESS CORROSION CRACK RESISTANCE ALLOY OIL WELL PIPE CONTAIN CARBON SILICON MANGANESE PHOSPHORUS SULPHUR ALUMINIUM NITROGEN CHROMIUM MOLYBDENUM TUNGSTEN IRON

ADDL-INDEXING-TERMS:

CARBON SILICON PHOSPHORUS SULPHUR COPPER COBALT REAR EARTH METAL YTTRIUM MAGNESIUM@ TITANIUM@ CALCIUM@

DERWENT-CLASS: H01 M27

CPI-CODES: H01-B03C; H01-C01; M26-B08; M26-B08C; M26-B08J; M26-B08M; M26-B08T; M27-A04; M27-A04C; M27-A04M; M27-A04N; M27-A04T;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-013133

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1983-024711

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw	Desc	Image							

KMIC

Generate Collection

Print

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—210941

⑬ Int. Cl.³
C 22 C 19/05
30/00
38/44

識別記号
CBG
CBG
CBG

庁内整理番号
7821—4K
6411—4K
7325—4K

⑭ 公開 昭和57年(1982)12月24日
発明の数 4
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 耐応力腐食割れ性に優れた高強度油井管用合金

⑯ 特 願 昭56—94948

⑰ 出 願 昭56(1981)6月19日

⑱ 発 明 者 工藤赳夫
尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業株式会社中央技術
研究所内

⑲ 発 明 者 諸石大司
尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業株式会社中央技術
研究所内

⑲ 発 明 者 池田昭夫
尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業株式会社中央技術
研究所内

⑲ 発 明 者 大谷泰夫
尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業株式会社中央技術
研究所内

⑳ 出 願 人 住友金属工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 富田和夫
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

耐応力腐食割れ性に優れた高強度油井管用合金

2. 特許請求の範囲

(1) C : 0.1 ~ 0.25%, Si : 1.0%以下, Mn : 2.0%以下, P : 0.030%以下, S : 0.005%以下, sol. Al : 0.5%以下, N : 0.30%以下, Ni : 30 ~ 60%, Cr : 15 ~ 35%を含有し、Mo : 1.2%以下および W : 2.4%以下のうちの1種または2種を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有し、かつ、

$$Cr(\%) + 1.0 Mo(\%) + 5 W(\%) \geq 1.10\%$$

$$7.5\% \leq Mo(\%) + \frac{1}{2} W(\%) \leq 1.2\%$$

の条件を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度油井管用合金。

(2) C : 0.1 ~ 0.25%, Si : 1.0%以下, Mn :

2.0%以下, P : 0.030%以下, S : 0.005%以下, sol. Al : 0.5%以下, N : 0.30%以下, Ni : 30 ~ 60%, Cr : 15 ~ 35%を含有し、Mo : 1.2%以下および W : 2.4%以下のうちの1種または2種を含有し、さらに Cu : 2%以下および Co : 2%以下のうちの1種または2種を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有し、かつ、

$$Cr(\%) + 1.0 Mo(\%) + 5 W(\%) \geq 1.10\%$$

$$7.5\% \leq Mo(\%) + \frac{1}{2} W(\%) \leq 1.2\%$$

の条件を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度油井管用合金。

(3) C : 0.1 ~ 0.25%, Si : 1.0%以下, Mn : 2.0%以下, P : 0.030%以下, S : 0.005%以下, sol. Al : 0.5%以下, N : 0.30%以下, Ni : 30 ~ 60%, Cr : 15 ~ 35%を含有し、Mo : 1.2%以下および W : 2.4%以下のうちの1種または2種を含有し、さらに希土類元素 : 0.10%以下, Y : 0.20%以下, Mg : 0.10%以下, Ti : 0.5%以下、および Ca : 0.10%以下のうち

の1種または2種以上を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有し、かつ、

$$\text{Cr}(\%) + 10 \text{Mo}(\%) + 5 \text{W}(\%) \geq 110\%$$

$$7.5\% \leq \text{Mo}(\%) + \frac{1}{2} \text{W}(\%) \leq 12\%$$

の条件を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度油井管用合金。

(4) C: 0.1~0.25%, Si: 1.0%以下, Mn: 2.0%以下, P: 0.030%以下, S: 0.005%以下, soL.M : 0.5%以下, N: 0.30%以下, Ni: 30~60%, Cr: 15~35%を含有し、Mo: 12%以下およびW: 2.4%以下のうちの1種または2種を含有し、さらにCu: 2%以下およびCo: 2%以下のうちの1種または2種と、希土類元素: 0.10%以下, Y: 0.20%以下, Mg: 0.10%以下, Ti: 0.5%以下, およびCa: 0.10%以下のうちの1種または2種以上とを含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有し、かつ、

$$\text{Cr}(\%) + 10 \text{Mo}(\%) + 5 \text{W}(\%) \geq 110\%$$

性が要求されるようになってきている。

油井管の一般的腐食対策として、インヒビタと呼ばれる腐食抑制剤を投入する方法が知られているが、この方法は、例えば海上油井などには有効に活用できない場合が多い。

かかる点から、最近では油井管の製造に、ステンレス鋼をはじめ、インコロイやハステロイ(いずれも商品名)といった高級な耐食性高合金鋼の採用も検討されはじめているが、いまのところ、これらの合金に関して、 $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{Cl}^-$ の油井環境での腐食挙動についての詳細は十分に解明されるに至っておらず、しかも深井戸用油井管に要求される高強度をもつものではないのが現状である。

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、深井戸や苛酷な腐食環境、特に $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{Cl}^-$ の油井環境下での石油掘削に十分耐え得る高強度とすぐれた耐応力腐食割れ性をもつた油井管を得べく研究を行なつた結果、

(a) $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{Cl}^-$ 環境下における腐食の主たるものは応力腐食割れであるが、この場合の応

$$7.5(\%) \leq \text{Mo}(\%) + \frac{1}{2} \text{W}(\%) \leq 12\%$$

の条件を満足することを特徴とする耐応力腐食割れ性に優れた高強度油井管用合金。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、高強度および優れた耐応力腐食割れ性を有し、特にこれらの特性が要求される油井管の製造に用いるのに適した合金に関するものである。

近年、エネルギー事情の悪化から、油井および天然ガス井は深井戸化の傾向が著しく、深さ: 6000m以上、なかには深さ: 10,000m以上の深井戸が出現している。

また、同様な事情から、湿潤な硫化水素をはじめ、炭酸ガスや塩素イオンなどの腐食性成分を含有する苛酷な腐食環境下での石油および天然ガスの採掘が予備なくされつつある。

このような厳しい環境下での石油および天然ガスの掘削に伴い、これに使用される油井管にも高強度、並びに優れた耐食性、特に耐応力腐食割れ

力腐食割れ態様は、オーステナイトステンレス鋼における一般的なそれとは挙動を全く異にするものであること。すなわち、一般の応力腐食割れが Cl^- の存在と深く係わるものであるのに対して、上記の油井環境によるものでは Cl^- もさることながら、それ以上に H_2S の影響が大きいこと。

(b) 油井管として実用に供される鋼管は一般に、強度上の必要から冷間加工が施されるが、冷間加工は上記応力腐食割れに対する抵抗性を著しく減少させること。

(c) $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{Cl}^-$ 環境での鋼の溶出速度(腐食速度)は、Cr, Ni, Mo, およびWの含有量に依存し、これらの成分からなる表面皮膜によつて耐食性が保持され、かつこれらの成分は、応力腐食割れに対してもその抵抗性を高め、特にMoはCrに対し10倍の効果を、またMoはWの2倍の効果をもっており、したがつて、このMoおよびWが、

$$\text{Cr}(\%) + 10 \text{Mo}(\%) + 5 \text{W}(\%) \geq 110\%$$

$$7.5\% \leq \text{Mo}(\%) + \frac{1}{2} \text{W}(\%) \leq 12\%$$

の条件式を満足すると共に、Ni含有量を30～60%、Cr含有量を15～35%とすると、冷間加工材であつても、きわめて腐食性の強い $H_2S - CO_2 - Cl^-$ の油井環境下、特に200℃以上の悪環境において、応力腐食割れに対して優れた抵抗性を示す表面皮膜が得られること。

(d) Niについては表面皮膜に対する効果だけでなく、組織的にも応力腐食割れ抵抗性を高める効果があること。

(e) C含有量を0.1～0.25%とすると、合金強度が著しく向上するようになること。

(f) 合金成分としてNを0.30%以下の範囲で含有させると一段と合金強度が向上するようになること。

(g) 不可避不純物としてのS含有量を0.0007%以下に低減させると、合金の熱間加工性が著しく改善されるようになること。

(h) 不可避不純物としてのP含有量を0.003%以下に低減させると、水素割れ感受性が著しく低下するようになること。

類元素：0.10%以下、Y：0.20%以下、Mg：0.10%以下、Ti：0.5%以下、およびCa：0.10%以下のうちの1種または2種以上を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成（以上重量%、以下%の表示はすべて重量%を表わす）を有すると共に、

$$Cr(\%) + 10 Mo(\%) + 5 W \geq 110\%$$

$$7.5\% \leq Mo + \frac{1}{2} W(\%) \leq 12\%$$

の条件式を満足し、しかも高強度とすぐれた耐応力腐食割れ性を有し、特にこれらの特性が要求される油井管の製造に用いるのに適した合金に特徴を有するものである。

つぎに、この発明の合金において、成分組成範囲を上記の通りに限定した理由を説明する。

(a) C

C成分には合金強度を向上させる作用があるが、その含有量が0.1%未満では所望の高強度を確保することができず、一方0.25%を超えて含有させると固溶化処理後急冷しても炭化物が析出して耐食性がそこなわれるようになることから、その

(i) 合金成分としてCu：2%以下およびCo：2%以下のうちの1種または2種を含有させると、耐食性がさらに改善されるようになること。

(j) 合金成分として、希土類元素：0.10%以下、Y：0.20%以下、Mg：0.10%以下、Ti：0.5%以下、およびCa：0.10%以下のうちの1種または2種以上を含有させると、熱間加工性がさらに一段と改善されるようになること。

以上(a)～(j)に示される知見を得たのである。

したがって、この発明は、上記知見にもとづいてなされたものであつて、C：0.1～0.25%、Si：1.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.030%以下、望ましくは耐水素割れ性を一段と改善する目的でP：0.003%以下、S：0.005%以下、望ましくは熱間加工性を一段と改善する目的でS：0.0007%以下、sol.Al：0.5%以下、N：0.30%以下、Ni：30～60%、Cr：15～35%を含有し、Mo：1.2%以下およびW：2.4%以下のうちの1種または2種を含有し、さらに必要に応じてCu：2%以下、Co：2%以下、希土

含有量を0.1～0.25%と定めた。

(b) Si

Siは脱酸成分として必要な成分であるが、その含有量が1.0%を超えると熱間加工性が劣化するようになることから、その上限値を1.0%と定めた。

(c) Mn

Mn成分にはSiと同様に脱酸作用があり、しかもこの成分は応力腐食割れ性にほとんど影響を及ぼさない成分であることから、その上限値を高め、2.0%と定めた。

(d) P

不可避不純物としてのP成分には、その含有量が0.030%を超えると、応力腐食割れ感受性を高める作用が現われるので、上限値を0.030%と定めて応力腐食割れ感受性を低位の状態とする必要がある。また、P含有量を低減してゆくと、0.003%を境にして急激に耐水素割れ性が改善されるようになることが判明しており、かかる点から、特にすぐれた耐水素割れ性を必要とする場

合には、P含有量を0.0030%以下とするのが望ましい。

(g) S

不可避不純物としてのS成分には、その含有量が0.005%を超えると、熱間加工性を劣化させる作用があるので、その上限値を0.005%と定めて熱間加工性の劣化を防止する必要がある。このようにS成分には、含有量が多くなると熱間加工性を劣化させる作用があるが、その含有量を低めてゆき、0.0007%まで低減すると、逆に熱間加工性が一段と改善されるようになることから、厳しい条件での熱間加工を必要とする場合には、S含有量を0.0007%以下とするのが望ましい。

(h) Al

AlはSiおよびMnと同様に脱酸成分として有効であり、80%Al含有量で0.5%まで含有させても合金の特性を何らそこなうものではないことから、その含有量を80%Al含有量で0.5%以下と定めた。

(i) N

N成分には合金の強度を高める作用があるが、

えると、いくらS含有量を低減させても熱間加工性の劣化は避けることができないことから、その上限値を35%と定めた。

(j) MoおよびW

上記のように、これらの成分には、NiおよびCrとの共存において耐応力腐食割れ性を改善する均等的作用があるが、それぞれMo:12%、およびW:24%を超えて含有させても、環境温度が200℃以上の $H_2S - CO_2 - Cl^-$ の腐食環境で、さらに一段の改善効果が現われず、経済性を考慮して、それぞれの含有量を、Mo:12%以下、W:24%以下と定めた。また、MoとWの含有量に関して、条件式： $Mo(\%) + \frac{1}{2}W(\%)$ で規定するのは、WがMoに対し原子量が約2倍で、効果の点では約 $\frac{1}{2}$ で均等となることから、この値が7.5%未満では特に200℃以上の上記悪環境下で所望の耐応力腐食割れ性が得られず、一方、この値を12%を超えて高くしても、上記の通り実質的に不必要な量のMoおよびWの含有となり、経済的でなく、かかる点から、 $Mo(\%) + \frac{1}{2}W(\%)$ の値を7.5~12%

その含有量が0.30%を超えると、合金の溶製および造塊が困難となることから、その含有量を0.30%以下と定めた。

(k) Ni

Ni成分には合金の耐応力腐食割れ性を向上させる作用があるが、その含有量が30%未満では所望のすぐれた耐応力腐食割れ性を確保することができず、一方60%を超えて含有させても耐応力腐食割れ性にさらに一段の向上効果は現われず、経済性をも考慮して、その含有量を30~60%と定めた。

(l) Cr

Cr成分は、Ni、Mo、およびW成分との共存において、耐応力腐食割れ性を著しく改善する成分であるが、その含有量を15%未満としても熱間加工性が改善されるようになるものでもなく、逆に所望の耐応力腐食割れ性を確保するためには、MoやWの含有量をそれだけ増加させなければならず、経済的に不利となることから、その下限値を15%と定めた。一方、その含有量が35%を越

と定めた。

(m) CuおよびCo

これらの成分には合金の耐食性を向上させる均等的作用があり、かつCoには固溶強化作用があり、したがって特に一段とすぐれた耐食性が要求される場合に必要に応じて含有されるが、Cuが2%を超えると、熱間加工性が劣化するようになり、一方Coは2%を超えて含有させてもより一層の改善効果は現われないことから、その上限値をCu:2%、Co:2%と定めた。

(n) 希土類元素、Y、Mg、Ti、およびCa

これらの成分には、熱間加工性をさらに改善する均等的作用があるので、厳しい条件で熱間加工が行なわれる場合に、必要に応じて含有されるが、それぞれ希土類元素:0.10%、Y:0.20%、Mg:0.10%、Ti:0.5%、およびCa:0.10%を超えて含有させても、熱間加工性に改善効果は見られず、むしろ劣化現象さえ現われるようになることから、それぞれの含有量を、希土類元素:0.10%以下、Y:0.20%以下、Mg:0.10%

以下、Ti: 0.5%以下、およびCa: 0.10%以下と定めた。

(m) Cr(%) + 10 Mo(%) + 5 W(%)

第1図は厳しい腐食環境下での耐応力腐食割れ性に関し、Cr(%) + 10 Mo(%) + 5 W(%)とNi(%)との関係を示したものである。すなわち、Cr, Ni, Mo, およびWの含有量を種々変化させたCr-Ni-Mo系、Cr-Ni-W系、およびCr-Ni-Mo-W系の鋼を溶製し、鋳造し、鍛伸し、熱間圧延して板厚: 7mmの板材とし、ついでこの板材に、温度: 1050℃に30分保持後水冷の溶体化処理を施した後、強度向上の目的で加工率: 30%の冷間加工を加え、この結果得られた鋼板から圧延方向と直角に、厚さ: 2mm × 幅: 10mm × 長さ: 75mmの試験片を切り出し、この試験片について、第2図に示す3点支持ビーム治具を用い、前記試験片Sに0.2%耐力に相当する引張応力を付加した状態で、1.0気圧のH₂Sおよび1.0気圧のCO₂でH₂SおよびCO₂を飽和させた20% NaCl溶液(温度: 300℃)中に1000時間浸漬の

応力腐食割れ試験を行ない、試験後、前記試験片における割れ発生の有無を観察した。これらの結果に基づき、発明者等が独自に設定した条件式:

Cr(%) + 10 Mo(%) + 5 W(%)とNi含有量との間には、耐応力腐食割れ性に関して、第1図に示される関係があることが明確になつたのである。なお、第1図において、○印は割れ発生なし、×印は割れ発生をそれぞれ示すものである。第1図に示される結果から、Cr(%) + 10 Mo(%) + 5 W(%)の値が110%未満にしてNi含有量が30%未満では所望のすぐれた耐応力腐食割れ性は得られないことが明らかである。

なお、この発明の合金において、不可避不純物としてB, Sn, Pb, およびZnをそれぞれ0.1%以下の範囲で含有しても、この発明の合金の特性が何らそこなわれるものではない。

つぎに、この発明の合金を実施例により比較例および従来例と対比しながら説明する。

実施例

それぞれ第1表に示される成分組成をもつた溶

湯を通常の電気炉、並びに窒素含有および脱硫の目的でAr-酸素脱炭炉(AOD炉)と、必要に応じて脱磷の目的でエレクトロスラグ溶解炉(ESR炉)を使用して溶製した後、直径: 500mmφのインゴットに鋳造し、ついでこのインゴットに温度: 1200℃で熱間鍛造を施して直径: 150mmφのピレットを成形し、この場合熱間加工性を評価する目的でピレットに割れの発生があるか否かを観察し、引続いて前記ピレットより熱間押出加工により直径: 60mmφ × 肉厚: 4mmの素管を成形した後、さらにこれに抽伸加工にて22%の冷間加工を施して直径: 55mmφ × 肉厚: 3.1mmの寸法とすることによつて、本発明合金管材1~20、比較合金管材1~6、および従来合金管材1~3をそれぞれ製造した。

なお、比較合金管材1~6は、いずれも構成成分のうちのいずれかの成分の含有量(第1表には※印を付して表示)がこの発明の範囲から外れた組成をもつものであり、また従来合金管材1は、JIS・316に、従来合金管材2はインコロイ

800に、さらに従来合金管材3はJIS・SUS 329 J1にそれぞれ相当する組成をもつものである。

ついで、この結果得られた本発明合金管材1~20、比較合金管材1~6、および従来合金管材1~3より長さ: 20mmの試験片をそれぞれ切出し、この試験片より長さ方向にそつて60°に相当する部分を切落し、この状態の試験片に第3図に正面図で示されるようにボルトを貫通し、ナットでしめつけて管外表面に0.2%耐力に相当する引張応力を付加し、この状態の試験片Sに対して、H₂S分圧をそれぞれ0.1気圧、1気圧、および15気圧としたH₂S-1.0気圧CO₂-20% NaCl溶液(液温: 300℃)中に1000時間浸漬の応力腐食割れ試験を行ない、試験後における応力腐食割れの有無を調査した。この結果を、上記の熱間鍛造時の割れ発生の有無、および0.2%耐力と共に、第2表に合せて示した。なお、第2表において、○印はいずれも割れ発生のないものを示し、一方×印は割れ発生のあつたものを示す。

管材種類		成 分 組 成 (重量%)											
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cr	Mo	W	そ の 他
本 発 明 合 金 管 材	1	0.11	0.21	0.65	0.021	0.002	0.01	0.281	50.8	20.4	9.1	-	-
	2	0.17	0.28	0.78	0.014	0.003	0.08	0.097	35.9	17.5	9.6	-	-
	3	0.24	0.15	0.55	0.002	0.0005	0.19	0.012	44.5	16.2	8.2	3.6	-
	4	0.20	0.35	1.62	0.010	0.001	<0.01	0.121	30.8	16.9	9.8	-	-
	5	0.12	0.20	0.50	0.008	0.0007	0.21	0.008	59.0	15.8	11.2	-	-
	6	0.13	0.54	0.48	0.013	0.001	0.16	0.014	50.4	15.5	5.6	9.8	-
	7	0.12	0.16	0.35	0.005	0.0001	0.11	0.010	50.8	34.6	9.1	-	-
	8	0.12	0.29	0.42	0.001	0.0002	0.08	0.013	50.1	34.1	7.7	-	-
	9	0.11	0.30	0.75	0.009	0.0007	<0.01	0.104	54.3	20.5	11.6	-	-
	10	0.17	0.25	0.32	0.012	0.0002	0.11	0.022	50.0	30.9	-	16.1	-
	11	0.13	0.39	0.72	0.010	0.001	0.25	0.010	50.6	15.5	-	23.2	-
	12	0.12	0.44	0.48	0.010	0.003	0.32	0.018	48.8	17.8	10.1	-	Cu:1.7
	13	0.11	0.25	0.59	0.013	0.0004	0.03	0.125	51.3	25.0	9.4	-	Co:1.5
	14	0.11	0.29	1.56	0.001	0.0001	<0.01	0.150	45.3	24.9	9.2	-	La+Ce:0.025
	15	0.12	0.61	1.15	0.006	0.002	0.02	0.216	40.9	19.8	8.5	2.4	Mg:0.031
	16	0.16	0.47	0.92	0.017	0.001	0.34	0.015	45.3	20.2	9.2	-	Ti:0.19
	17	0.13	0.16	0.75	0.004	0.0002	0.02	0.108	55.1	29.1	8.4	-	Y:0.027
	18	0.17	0.28	0.65	0.012	0.0008	0.19	0.014	54.3	25.2	9.3	-	Ca:0.033
	19	0.15	0.33	0.79	0.003	0.0005	0.42	0.007	45.2	22.5	8.0	3.8	Mg:0.015, Ti:0.19, Y:0.020
	20	0.14	0.48	0.65	0.010	0.001	0.08	0.084	50.8	22.9	10.8	-	Cu:0.7, Co:0.9 Ca:0.015, La+Ce:0.022

第 1 表 の 1

管材種類		成 分 組 成 (重量%)											
		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cr	Mo	W	そ の 他
比 較 合 金 管 材	1	0.07 [*]	0.35	0.88	0.014	0.002	0.22	0.012	49.8	19.6	10.1	-	-
	2	0.28 [*]	0.20	0.59	0.009	0.0009	0.15	0.010	50.6	19.0	9.5	-	-
	3	0.13	0.32	0.95	0.018	0.001	<0.01	0.142	28.1 [*]	15.9	9.8	-	-
	4	0.12	0.20	0.54	0.010	0.0002	0.09	0.011	50.4	37.6 [*]	8.1	-	-
	5	0.15	0.29	0.75	0.012	0.002	0.16	0.016	40.8	20.3	6.9 [*]	-	-
	6	0.14	0.33	0.80	0.010	0.001	0.22	0.014	39.6	19.8	-	13.9 [*]	-
従 来 合 金 管 材	1	0.06	0.52	1.41	0.027	0.011	-	0.018	12.8	17.2	2.4	-	Cu:0.1
	2	0.05	0.52	1.10	0.016	0.008	0.32	0.012	31.8	20.5	-	-	Ti:0.26
	3	0.04	0.49	0.82	0.025	0.010	-	0.016	5.4	25.4	2.2	-	-

第 1 表 の 2

管材種類	熱間加工性 割れの有無	0.2%耐力 (kg/mm ²)	H ₂ S-10気圧CO ₂ -20% NaCl中での割れの有無		
			0.1気圧 H ₂ S	1気圧 H ₂ S	15気圧 H ₂ S
1	○	119.5	○	○	○
2		104.6			
3		100.7			
4		105.5			
5		98.6			
6		95.2			
7		99.0			
8		94.2			
9		103.1			
10		108.2			
11		96.9			
12		95.0			
13		105.4			
14		110.3			
15		111.9			
16		100.1			
17		106.7			
18		101.5			
19		99.6			
20		103.7			
1	×	88.4	-	-	×
2		112.0			
3		107.6			
4		-			
5		101.3			
6		102.4			
1	○	70.8	×	×	×
2		72.5			
3		89.4			

第 2 表

第2表に示される結果から、比較合金管材1～6は、熱間加工性、耐応力腐食割れ性、および強度のうちの少なくともいずれかの性質が劣つたものであるのに対して、本発明合金管材1～20は、いずれもすぐれた熱間加工性および耐応力腐食割れ性を有し、さらに高強度を有し、かつ熱間加工性は良好であるが、相対的に強度が低く、しかも耐応力腐食割れ性に劣る従来合金管材1～3と比較しても一段とすぐれた特性を有することが明らかである。

上述のように、この発明の合金は、特に高強度および優れた耐応力腐食割れ性を有しているので、これらの特性が要求される苛酷な環境下での石油および天然ガス採掘に用いられる油井管として、さらに地熱井管として使用した場合にきわめて優れた性能を発揮するのである。

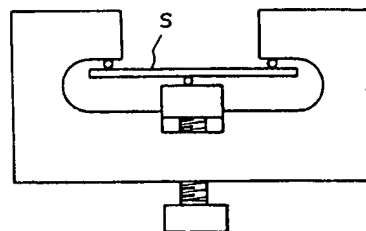
4. 図面の簡単な説明

第1図は合金の耐応力腐食割れ性に関し、Ni含有量とCr(%) + 1.0 Mo(%) + 5 W(%)との関係を示し

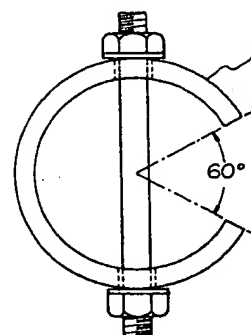
た図、第2図および第3図はそれぞれ板状および管状試験片に対する応力腐食割れ試験の模様を示す図である。

出願人 住友金属工業株式会社
代理人 富田和夫

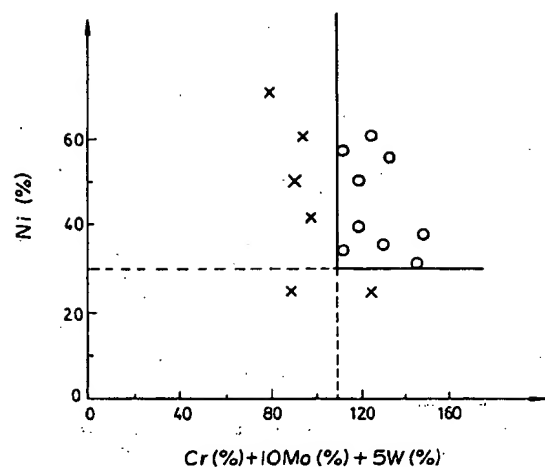
第2図



第3図



第1図



第1頁の続き

⑫発明者 岡田康孝

尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業株式会社中央技術
研究所内

⑬発明者 吉川州彦

尼崎市西長洲本通1丁目3番地
住友金属工業株式会社中央技術
研究所内

**ALLOY FOR HIGH-STRENGTH OIL WELL PIPE WITH SUPERIOR
STRESSCORROSION CRACKING RESISTANCE**

Patent Number: JP57210941
Publication date: 1982-12-24
Inventor(s): KUDOU TAKEO; others: 05
Applicant(s): SUMITOMO KINZOKU KOGYO KK
Requested Patent: JP57210941
Application Number: JP19810094948 19810619
Priority Number(s):
IPC Classification: C22C19/05; C22C30/00; C22C38/44
EC Classification:
Equivalents:

**Abstract**

PURPOSE:To obtain an alloy for a high strength oil well pipe with superior stress corrosion cracking resistance by adding C, Si, Mn, P, S, sol. Al, N, Ni, etc. in a specified ratio.

CONSTITUTION:An alloy consisting of, by weight, 0.1-0.25% C, $\leq 1.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, $\leq 0.030\%$ P, $\leq 0.005\%$ S, $\leq 0.5\%$ sol. Al, $\leq 0.30\%$ N, 30-60% Ni, 15-35% Cr, $\leq 12\%$ Mo and/or $\leq 24\%$ W, and the balance Fe with inevitable impurities while satisfying $\text{Cr}\% + 10\text{Mo}\% + 5\text{W}\% \geq 110\%$ and $7.5\% \leq \text{Mo}\% + 1/2\text{W}\% \leq 12\%$ is prepared. To said composition may be added $\leq 2\%$ Cu and/or $\leq 2\%$ Co, and/or 1 or ≥ 2 kinds of elements selected from $\leq 0.10\%$ rare earth element, $\leq 0.20\%$ Y, $\leq 0.10\%$ Mg, $\leq 0.5\%$ Ti and $\leq 0.10\%$ Ca.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

CLIPPEDIMAGE= JP357210941A

PAT-NO: JP357210941A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57210941 A

TITLE: ALLOY FOR HIGH-STRENGTH OIL WELL PIPE WITH SUPERIOR
STRESS CORROSION
CRACKING RESISTANCE

PUBN-DATE: December 24, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUDO, TAKEO

MOROISHI, DAIJI

IKEDA, AKIO

OTANI, YASUO

OKADA, YASUTAKA

YOSHIKAWA, KUNIIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO METAL IND LTD

N/A

APPL-NO: JP56094948

APPL-DATE: June 19, 1981

INT-CL (IPC): C22C019/05;C22C030/00 ;C22C038/44 ;C22C038/44

US-CL-CURRENT: 420/453,420/586.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an alloy for a high strength oil well pipe with superior stress corrosion cracking resistance by adding C, Si, Mn, P, S, sol. Al, N, Ni, etc. in a specified ratio.

CONSTITUTION: An alloy consisting of, by weight, 0.1 \sim 0.25% C, \leq 1.0% Si, \leq 2.0% Mn, \leq 0.030% P, \leq 0.005% S, \leq 0.5% sol. Al, \leq 0.30% N,

30~60% Ni, 15~35% Cr, ≤12% Mo and/or ≤24% W, and the balance Fe with inevitable impurities while satisfying $Cr\% + 10Mo\% + 5W\% \geq 110\%$ and $7.5\% \leq Mo\% + 1/2W\% \leq 12\%$ is prepared. To said composition may be added ≤2% Cu and/or ≤2% Co, and/or 1 or ≥2 kinds of elements selected from ≤0.10% rare earth element, ≤0.20% Y, ≤0.10% Mg, ≤0.5% Ti and ≤0.10% Ca.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio